

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-297203

(43)Date of publication of application : 24.12.1987

(51)Int.Cl.

C01B 21/064

C30B 29/38

(21)Application number : 61-142256

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 17.06.1986

(72)Inventor : DEGAWA JUNJI
YATSU SHUJI

(54) METHOD FOR SYNTHESIZING HIGH-QUALITY SINGLE CRYSTAL OF CUBIC BORON NITRIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the titled large-sized single crystal of mm size in high reproducibility, by pressurizing and heating raw material BN and a specific solvent substance in the presence of cubic BN seed crystal.

CONSTITUTION: An alkaline (earth) metal borate is blended with 1W10wt% Li₃N and/or Li₃BN₂ and 5W30wt% one more selected from Sr₃N₂, Ba₃N₂, Sr₃B₂N₄ and Ba₃B₂O₄ to give a solvent substance. Then raw material BN and the solvent substance are heated and pressurized in the presence of cubic BN seed crystal under stable temperature and temperature conditions at \geq the melting point of the solvent substance.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-297203

⑪ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月24日

C 01 B 21/064
C 30 B 29/387508-4G
8518-4G

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高品質立方晶型窒化硼素単結晶の合成方法

⑮ 特 願 昭61-142256

⑯ 出 願 昭61(1986)6月17日

⑰ 発 明 者 出 川 純 司 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑱ 発 明 者 矢 津 修 示 伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪市東区北浜5丁目15番地

⑳ 代 理 人 弁理士 上代 哲 司

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

高品質立方晶型窒化硼素単結晶の合成方法

2. 特 許 請 求 の 範 囲

(1) 立方晶型窒化硼素単結晶の存在下、原料窒化硼素と溶媒物質を併存させ立方晶型窒化硼素が安定な圧力、温度条件下で且つ溶媒物質の融点以上の温度で、立方晶型窒化硼素を合成するにあたり、前記溶媒物質としてアルカリ金属の硼酸塩、アルカリ土類金属の硼酸塩の1種以上、 Li_3N 、 Li_3BN_2 の1種以上、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 、 $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ の1種以上の混合物を用いることを特徴とする高品質立方晶型窒化硼素単結晶の合成方法。

(2) Li_3N 、 Li_3BN_2 の1種以上が1～10重量%、 Sr_3N_2 、 Ba_3N_2 、 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 、 $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ の1種以上が5～30重量%残部がアルカリ金属の硼酸塩、アルカリ土類金属の硼酸塩の1種以上である特許請求の範囲第1項記載の高品質立方晶型窒化硼素単結晶の合成方法。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

産業上の利用分野

立方晶型窒化硼素(以下CBNと記す)はダイヤモンドに次ぐ硬度を有し、鉄系材料の研削加工用砥粒として人工合成されたものが広く用いられている。最近合成技術が進歩し20/30USメッシュサイズの単結晶粉末が合成されるようになった。CBNのダイヤモンドに対する有利な点は、鉄族金属との反応性が少ない点である。ダイヤモンドは既に1カラットを超える直径6mm以上の単結晶が超高压下での合成に成功している。近年超精密加工技術への要求が強まり、ダイヤモンドの単結晶を用いたバイトが広く用いられているが、前述した如く鉄系材料との反応性の為にこれ等の超精密加工を行なうことが出来ず、ダイヤモンドに替る工具材の開発が望まれていた。

本発明はこのような用途にも使用できる大型のCBN単結晶を再現性良く合成する方法に関するものである。

従来技術とその問題点

CBNの合成は通常、六方晶型窒化硼素(以下

hBNと記す)を原料とし、アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはこれ等の窒化物、窒化物を触媒とし、超高压高温下で行なわれる。良く用いられる触媒としてはLi, Mg, Ca, Li_3N , Mg_3N_2 , Ca_3N_2 , Li_2BN_2 , $\text{Mg}_2\text{B}_2\text{N}_4$, $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{N}_4$ 等である。合成に当ってhBNとこれ等の触媒物質との混合物を容器に充填し、これを超高压装置に入れ、第1図に示したCBNの安定領域に加圧、加熱する。このような方法ではCBNの自然核生成が生じ多数の微粒CBN単結晶が得られる。このような粉末状CBNとしては20/30UMeshサイズ、即ち約0.7mmまでの単結晶が工業的に製造されている。しかし、例えば超精密加工用の単結晶バイトとして利用するためには、ミリメートルサイズの大形単結晶の合成が不可欠である。

発明の構成

超高压下の単結晶育成の例はダイヤモンドについて既に広く知られている。(例えばUSP3,297,407)CBNの場合も窒化硼素を原料とし、これを適度に溶解する溶媒があれば、温度差による溶解

$\text{Ba}_2\text{B}_2\text{N}_4$ の1種以上(以下C成分とする)の混合物が窒化硼素の溶解能に優れ、温度差法によるCBN単結晶の合成用溶媒に最適であることを見出した。これによりミリメートルサイズの高品質大形CBN単結晶の合成が可能になった。

本発明により得られたCBN単結晶は黄色透明であり、従来の温度差法によらない合成法によるCBN粉末や、特開昭57-156399号公報、又は特開昭60-131811号公報で開示されているアルカリ金属又はアルカリ土類金属の窒化物のみを溶媒として用いた温度差法によるCBN単結晶と比較しても著しく不純物や、欠陥の少ない高品質単結晶である。

本発明において使用する溶媒が有効に働く組成は、B成分が1~10重量%、C成分が5~30重量%の範囲である。望ましくはB成分1~5重量%、C成分5~20重量%がよい。各成分について2種以上の混合物を用いる場合にはその合計重量が上記の範囲である。又、この溶媒の構成成分のうちA成分としては $\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{M}_2\text{B}_2\text{O}_9$ 。(M:アルカリ

度の変化を利用する、いわゆる温度差法により大形単結晶の育成が可能はなすである。

発明者らはこの考えに基づき第2図に示す試料構成で前述のアルカリ金属、アルカリ土類金属、又はこれ等の窒化物、窒化物等の触媒を用いて、温度差法による大形単結晶の合成を試みたが満足な結果は得られなかった。更に詳細な実験を行なった結果、これ等の触媒は温度差法を行なう十分な窒化硼素の溶解能を有していないことがわかった。但し、Li系触媒のみは十分な窒化硼素溶解能を有していたが、1972年のジャーナル、オブ、クリスタル、グロース第13、14巻88~92頁にデブリーズ等はLi系触媒では温度の関数としての窒化硼素の溶解度にあまり差がなく、温度差法の適用は無理であると述べている。本研究でも同様のことが観測された。

そこで本発明者らが鋭意研究を重ねた結果、アルカリ金属の硼酸塩、アルカリ土類金属の硼酸塩の1種以上(以下A成分とする) Li_3N , Li_2BN_2 の1種以上(以下B成分とする) Sr_2N_2 , Ba_2N_2 , $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{N}_4$,

金属) $\text{M}'_2\text{B}_2\text{O}_7$, $\text{M}'_2\text{B}_2\text{O}_9$ 。(M':アルカリ土類金属)等種々のものを用いることができる。

B成分としては、 Li_3N を含むことが望ましい。

Li_3N を含むことにより生成するCBNは高純度のものとなる。これは特開昭56-140013号公報で触れられているように Li_3N が不純物を選択的に捕集するためであると思われる。C成分としては $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{N}_4$ 及び/又は $\text{Ba}_2\text{B}_2\text{N}_4$ を用いたときに特に好結果が得られた。

本発明において用いる原料窒化硼素としては、hBN, CBN, WBN, (ウルツ鉱型窒化硼素)、aBN(アモルファス状窒化硼素)等、特に結晶形は問わない。但し、できる限り高純度のものを選択する実験ではCBNとhBNの混合物を用いたときに最もよい結果が得られた。

本発明を行なう場合の圧力、温度条件は第1図のA域で且つ溶媒物質の融点以上の温度である。溶媒の融点は、A成分として用いる物質及びその混合比率、又A, B, C, 3成分の混合比率等により適宜変えることができるので一概には言えな

い。特に前者による効果は大であるので、A成分を適当に選択することにより、特開昭60-211848号に示されているような多段合成も可能である。以下、実施例により具体的に説明する。

実施例 1

CBN粉末とhBN粉末を重量で1:1の比に混合して型押、成型し原料とした。溶媒は $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 、 Li_3N 、 $\text{Sr}_3\text{B}_2\text{N}_4$ を重量で80:5:15の比で混合し型押、成型して調製した。これらを第2図に示した試料室に、径約0.7mmのCBN種結晶6ヶとともに配置した。これをベルト型超高压装置に入れ、53Kb、原料部の温度が1600℃になるように加圧、加熱し24時間その条件を保持した後取り出した種結晶は一部溶解しており、溶媒下部に黄色透明で径1.5~2.0mmのCBN単結晶が残った種結晶上に3ヶ、自発核発生により径0.5~1mmの結晶が5ヶ生成していた。原料がすべてCBNの場合も同様な結果であった。

実施例 2

実施例1における $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7$ にかえて $\text{Ca}_2\text{B}_2\text{O}_7$ と

溶媒として $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 Li_3N 、 $\text{Ba}_3\text{B}_2\text{N}_4$ 、hBNを85:3:10:2の重量比に混合したものを用いた以外は、実施例1と同じ試料構成にした。2重量%のhBNは特開昭60-131811号公報にあるように反応初期の種結晶溶解防止効果を期待したものである。これを55Kb原料部の温度1550℃で36時間保持した種結晶上のみ径約2.5mmの黄色透明のCBN単結晶が成長していた。

発明の効果

以上述べたように、本発明の方法によれば、ミリメートルサイズの大型CBN単結晶が再現性よく得られる。これによって、従来は研削に頼っていた鉄系金属の超精密切削加工ができるようになり、その効果ははかり知れないものがある。又、CBN単結晶のバンドギャップの高さ、熱伝導の良さ等を利用した半導体材料への道も開けてきた。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のCBN単結晶合成条件を説明するための窒化硼素の温度、圧力相図である。

第2図は本発明を実施する合成試料室構成の例で

NaBO_2 の重量比で4:1の混合物を用いた。

これを51Kb原料部の温度1550℃で24時間保持したところ、種結晶は溶解していたが、溶媒下部に径1.0~1.5mmの黄色透明なCBN単結晶が数ヶ自発核発生により生成していた。

実施例 3

溶媒と種結晶の間に、厚さ1mmの $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 円板を挿入した他は、実施例1と同様の試料構成にした $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 。単独では、CBNを殆ど溶解しないので反応初期、上部溶媒とこの $\text{Sr}_2\text{B}_2\text{O}_7$ が均一に混じりあうまでの種結晶溶解防止効果が期待された。これを51Kb原料部の温度1600℃で72時間保持したところ種結晶上のみ径約4mmの黄色透明のCBN単結晶が成長していた。

実施例 4

実施例3における Li_3N にかえて、 Li_2BN_2 を用いて51Kb原料部の温度1600℃で48時間保持した径3.5mmのCBN単結晶が得られた。但し、色はやや黒みがかっていた。

実施例 5

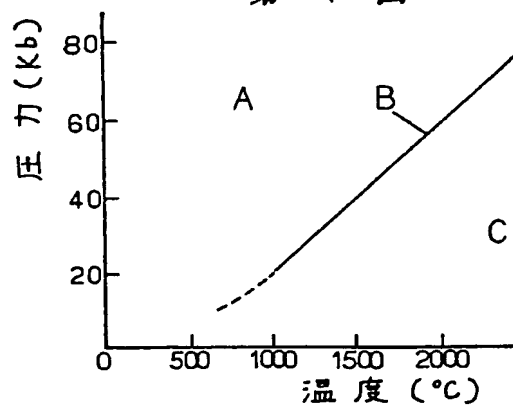
ある。

第1図中Aは高压相型窒化硼素安定域、Bは立方晶—六方晶型窒化硼素平衡線、Cは六方晶型窒化硼素安定域を示す。

- 1: パイロフライツスリーブ
- 2: 黒鉛ヒーター
- 3: 窒化硼素原料
- 4: 溶媒
- 5: CBN種結晶
- 6: 白金製シードベッド
- 7: hBN焼結体
- 8: Ta製容器

代理人 弁理士 上代 哲司

第 1 図



第 2 図

